

pc-8291

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-31422

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/58				
4/02		D		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全13頁)

(21)出願番号	特願平6-187926	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日	平成6年(1994)7月19日	(71)出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号
		(72)発明者	鈴木 公仁 川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72)発明者	飯島 孝 川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 井上 雅生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池負極用炭素材料とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、放電容量が大きく、サイクル初期の段階からの充放電効率が高く、且つ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極材料としての炭素粉末を提供する。

【構成】 本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料は、ピッチを原料とする炭素粉末をホウ素化合物共存下で熱処理して調製した黒鉛化炭素粉末であって、 $CTE \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $Lc \geq 40 \text{ nm}$ 、 $R \geq 0.6$ であることを特徴とする。また、黒鉛化炭素粉末におけるホウ素の存在比が15重量%以下である。そして、本発明の炭素負極材料の製造方法は、ピッチを原料とする炭素粉末にホウ素化合物をホウ素換算で20重量%以下で混合し、不活性雰囲気下、2500℃以上、0.1～10時間熱処理するものである。さらに、そのホウ素化合物がホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の少なくとも一つである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピッチを原料とする炭素粉末をホウ素化合物共存下で熱処理して調製した黒鉛化炭素粉末であって、その炭素粉末の熱膨張係数(CTE)、X線回折法における炭素網面層の面間隔(d_{002})及び結晶子のC軸方向の大きさ(Lc)、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンドの 1580 cm^{-1} バンドに対する強度比($R = I_{1580}/I_{1360}$)がそれぞれ $\text{CTE} \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、 $d_{002} \leq 0.337\text{ nm}$ 、 $\text{Lc} \geq 40\text{ nm}$ 、 $R \geq 0.6$ であることを特徴とするリチウム二次電池負極用炭素材料。

【請求項2】 その黒鉛化炭素粉末におけるホウ素化合物のホウ素としての存在比が0.01重量%以上15重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】 ピッチを原料とする炭素粉末に対してホウ素換算で0.1重量%以上20重量%以下の割合でホウ素化合物粉末を混合し、不活性雰囲気下で 2500°C 以上の温度で0.1～10時間熱処理することを特徴とするリチウム二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載のホウ素化合物粉末がホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の少なくとも一つであることを特徴とするリチウム二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムの挿入・脱離反応を利用するリチウム二次電池負極用炭素材料とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の電気・電子機器の小型化、軽量化に伴い、二次電池に対する高エネルギー密度化の要求がますます強くなっている。この要求を満たす高エネルギー密度二次電池としては、リチウム二次電池が注目され、その開発が急がれている。

【0003】 このリチウム二次電池の開発における最大の課題は、負極に用いるリチウム金属の充放電の繰り返しに伴うサイクル劣化である。

【0004】 この問題を解決するためにリチウム金属の代替材料が種々検討されているが、その中で最も有力視されているのが炭素材料である。

【0005】 リチウム二次電池の負極に炭素材料を用いた系では、充電時に多量のリチウム塩を溶解させた電解液中から炭素材料の炭素網面層の層間にリチウムが挿入し、放電時には挿入されたリチウムがイオンとして放出される、いわゆるインターカレーション・デインターカレーション(挿入・脱離)反応を利用する。

【0006】 そのため、高い電極性能を有する炭素負極材料の開発の最大のポイントは、炭素材料の結晶構造であり、その結晶構造の規則性から、難黒鉛化性炭素材

料、易黒鉛化性炭素材料の大きく二つの方向性で研究がなされている。

【0007】 易黒鉛化性材料は黒鉛構造が発達するほど、リチウムとの層間化合物を安定に形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面層の層間へ挿入され、放電容量が大きくなるという報告(例えば、電気化学及び工業物理化学、61(2)、1383(1993))がある。

【0008】 最終的には黒鉛とリチウムとの理想的な黒鉛層間化合物 LiC_6 が形成され、この場合の放電容量(372 mAh/g)が一般に炭素負極材料の理論容量(限界値)とされている。

【0009】 理想的な黒鉛結晶構造を有する天然黒鉛に着目した検討は、古くから行なわれている(例えばJ. Electrochem. Soc., 117, 222(1970)、Carbon, 13, 337(1975)、特開昭64-2258号公報など)が、天然黒鉛の結晶構造は、炭素網面層が特定方向へ優先配向をしているため、材料中でのリチウムの拡散方向が限定され、しかもその拡散距離が非常に長い。

【0010】 従って、微弱な充放電電流密度下においてのみ、高い放電容量を得ることが確認されている(例えば、Electrochimica Acta, 38(9), 1179(1993))。

【0011】 しかしながら、実用的な見地からは、充放電時の電流密度を高くできないために、その使用範囲に大きな制約を受ける。

【0012】 また、メソフェースピッチの光学的異方性相が球状に生成した段階で採取して調製したメソフェース小球体に関しても、サイクル特性に問題があると指摘されていた(例えば、第34回電池討論会3A07)。

【0013】 ピッチコークスは易黒鉛化性材料の部類に属し、超高温の温度領域での黒鉛化処理により天然黒鉛に近い炭素網面層の層間距離に近づくが、天然黒鉛ほど黒鉛化が発達せず、その結晶構造は炭素網面層が特定方向へ優先配向していない。

【0014】 従って、天然黒鉛にみられた高い電流密度下での使用範囲の制約はなく、リチウム二次電池用負極材料として非常に有望な材料であり、これまで多くの研究がなされている(例えば、特開昭63-121257号公報、特開平1-204361号公報、特開平4-206276号公報など)。

【0015】 しかし、通常のコークスの超高温熱処理($2000^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$ 焼成)品の放電容量は、理論容量(372 mAh/g)と比較して低く($<270\text{ mAh/g}$)、さらなる性能の改善が求められていた。

【0016】 最近、このピッチコークスの性能改善に向けて、幾つかの検討がなされている。例えば、ピッチへ H_2BO_3 等を添加し、 2000°C で炭化処理した炭素粉末に関する報告(特開平5-251080号公報、特開平5-266880号公報)、ピッチコークスの六員環

網目格子を形成する炭素原子の一部をホウ素及び窒素原子で置換した炭素粉末に関する報告(特開平5-290843号公報)などがある。

【0017】前者では、炭素網面層の層間にホウ素化合物が入り込むことによりリチウムのドーブ量(放電容量)を改善することを狙ったものである。

【0018】しかしながら、充放電のサイクル進行に伴う容量の低下が比較的大きいことが課題である。

【0019】また、後者については、ピッチコークスの炭素網面層の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子や窒素原子で置換した化合物(BC_3 , BC_3N)にすることにより、リチウムのドーブ量(放電容量)を改善することを狙ったものである。

【0020】しかし、化合物粉末の電気的性質が半導体的となるため、充放電時の過電圧が大きくなり、実用的な充放電電圧領域では高い放電容量が得られず、また炭素材料中に挿入されたリチウムを効率良く引き抜くことができないため、高い初期効率が得られないという課題を残す。

【0021】本発明者らは、広範なピッチコークス粉末についてその電極特性を鋭意研究した結果、コークスの組織を強く反映する熱膨張係数が電極特性、特にサイクル特性に非常に重要であることを見だし、先に出願を行った。

【0022】また、結晶構造の観点から検討した結果、黒鉛化度が高くなるほど放電容量が大きくなることを見いだした(電気化学及び工業物理化学, 61(2), 1383(1993))。

【0023】さらに、電解質の分解反応等の副反応に関与すると思われる炭素粉末表面に露出する炭素網面のエッジ部の割合(表面層での結晶子の配向状態)に着目して検討した結果、炭素網面のエッジ部の割合が少ないほど初期効率が高くなることを見いだした。

【0024】従って、さらなる性能向上のためには、最適な熱膨張係数(組織)、及び、通常の超高温熱処理では得られない高い黒鉛化度を有し、且つ、炭素粉の表面層における結晶子の配向が乱れた構造を有する炭素材料を開発することが重要である。

【0025】通常の超高温熱処理で調製した炭素粉末よりも高い黒鉛化度を有する炭素粉末を得る方法として、高品位炭素繊維製造における緊張下熱処理、熱分解炭素の応力下での処理等の物理的手法や、黒鉛化触媒を利用する化学的手法がある。

【0026】これらのうち、黒鉛化触媒による黒鉛化促進とは、結晶性の低い炭素質を金属や無機化合物の触媒作用により黒鉛化度を向上させるものである。

【0027】黒鉛化触媒の作用機構については、これまでの報告(例えば、Ber. Deut. Keram. Gas., 45, 224(1968)など)によると、二つの機構が考えられている。

【0028】一つは、通常“溶解一再析出”機構と呼ばれるもので、触媒がより黒鉛化度の低い炭素質を溶解し、黒鉛を析出しながら炭素中を移動するモデルである。

【0029】もう一つは、“炭化物生成一分解”機構と呼ばれるもので、黒鉛化度の低い炭素質が触媒と反応して炭化物を生成し、この炭化物が更に高温で分解して黒鉛を生成するモデルである。

【0030】即ち炭素材料への黒鉛化触媒添加の機能の本質は、触媒共存下の焼成における黒鉛構造及び組織構造の発達を促進する作用にある。

【0031】焼成の際、黒鉛化触媒は黒鉛結晶中に固溶し、その際に結晶の歪みを除去する効果をもたらし、その結果、黒鉛構造が発達するとされている(炭素, 102(1980)118)。

【0032】さらに、炭素材料への黒鉛化触媒を利用した黒鉛化炭素粉末は、その機構は明らかではないが、通常の熱処理品と比較してアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析における 1360 cm^{-1} バンドの 1580 cm^{-1} バンドに対する強度比($R = I_{1360}/I_{1580}$)が大きくなることが確認されている(炭素, 128(1987)2)。

【0033】このR値は結晶表面から数nm程度までの表面層における黒鉛結晶子の配向状態を反映していると思われるため、黒鉛化触媒を利用した黒鉛化により調製した炭素質粉末は、炭素の結晶表面層における結晶子の配向状態が相当乱れた構造であり、炭素粉末表面に露出する炭素網面のエッジ部の割合が少ない表面性状を有する材料である。

【0034】黒鉛化触媒による黒鉛化促進の研究については古くから行なわれている(例えば、U. S. Patent, 568323(1896)、炭素, 41, 18(1965)、Carbon, 3, 387(1966)、Carbon, 7, 185(1969)など)。

【0035】しかし、これらはいずれもコスト削減に向けてできるだけ低温で黒鉛化度を向上させ、高温処理と同じ効果を得ようとする製造法に主眼を置いたもの、あるいは、黒鉛化触媒による成型物の緻密化を利用して機械的強度向上を図ることに主眼を置いたものに限られていた。

【0036】従って、黒鉛化触媒作用を用いた炭素質粉末をリチウム二次電池負極におけるリチウムの挿入・脱離反応といった機能性材料として利用する試みはこれまで全くなされていなかった。

【0037】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を鑑み、放電容量が大きく、サイクル初期の段階からの充放電効率が高く、且つ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極材料としての炭素粉末を提供することを目的とするものである。

【0038】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高い電極特性を有するリチウム二次電池負極用炭素材料を鋭意検討した結果、炭素材料の組織、及び結晶構造が電極特性を大きく支配する因子であることを見いだした。

【0039】特にピッチコークス粉と黒鉛化触媒（ホウ素化合物）粉末との超高温熱処理によって調製した炭素粉末は、通常の超高温熱処理（2000℃～3000℃焼成）では得られない高い黒鉛化度をもった黒鉛結晶となり、且つ、光学的異方性相の発達した組織となることから、高い放電容量、初期充放電効率、及び優れたサイクル特性を有することを見いだした。

【0040】さらに、この炭素粉末はラマン分光測定の結果、通常の熱処理品よりもそのR値が大きくなり、炭素粉の表面層の結晶子の配向が乱れた構造を有することから、充放電初期の電解質の分解反応に関与する炭素網面のエッジ部の割合が少なくなるため、初期効率が大幅に改善されることを見いだした。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0041】即ち、本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料は、ピッチを原料とする炭素粉末をホウ素化合物共存下で熱処理して調製した黒鉛化炭素粉末であって、その炭素粉末の熱膨張係数（CTE）、X線回折法における炭素網面層の面間隔（ d_{002} ）、結晶子のC軸方向の大きさ（Lc）、及び、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における1360 cm^{-1} バンドの1580 cm^{-1} バンドに対する強度比（ $R = I_{1360} / I_{1580}$ ）がそれぞれ $\text{CTE} \leq 3.0 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $Lc \geq 40 \text{ nm}$ 、 $R \geq 0.6$ であることを特徴とするものである。

【0042】また、その黒鉛化炭素粉末におけるホウ素化合物のホウ素としての存在比が0.01重量%以上15重量%以下であることを特徴とする炭素粉末である。

【0043】そして、本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料の製造方法は、ピッチを原料とする炭素粉末に対してホウ素換算で0.1重量%以上20重量%以下の割合でホウ素化合物粉末を混合し、不活性雰囲気下で2500℃以上の温度で0.1～10時間熱処理することによって特徴とするものである。

【0044】さらに、そのホウ素化合物粉末がホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の少なくとも一つであることを特徴とするものである。

【0045】尚、本発明でいう黒鉛化触媒とは、黒鉛化度の低い炭素質材料を通常の黒鉛化処理では得られない高い黒鉛化度の黒鉛構造炭素へ変化させる効果を有する物質を意味するものである。

【0046】以下に本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料の規定に用いた種々の物性値の表現方法、及び測定方法を示す。

【0047】（1）X線回折法・・・ d_{002} 、Lc

CuK α をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用し、炭素材料に対し（002）回折ピークを測定し、そのピーク位置及びその半値幅より、それぞれ d_{002} 、Lcを算出する。

【0048】算出方法は、例えば「炭素繊維」（近代編集社、昭和61年3月発行）733～742頁に記載されている。

【0049】（2）ラマン分光法・・・ $R = I_{1360} / I_{1580}$

10 黒鉛構造の有する9種の格子振動のうち、網面内格子振動に相当する E_{2g} 型振動に対応した1580 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルと、主に表層部での結晶欠陥等の結晶構造の乱れを反映した1360 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルをアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析により測定する。

【0050】それぞれのラマンスペクトルの強度値よりその強度比 $R = I_{1360} / I_{1580}$ を算出する。但し、この測定に用いる試料はその平均粒度を10～30 μm になるように調製したものとす。

20 【0051】（3）熱膨張係数（CTE）

3-1）試料調整

黒鉛化触媒と共に熱処理して得られた黒鉛化ピッチコークス粉に、バインダーピッチ粉を30～50重量%の割合で混合、混練したものをピンミル等を用いて平均粒度が10～30 μm となるように粉砕して調整する。

【0052】混合にはニーダーを用い、200℃～300℃で所定の時間、開放系で混練することにより、バインダーピッチ中の揮発成分を除去し、測定に用いる成型体の焼成時での膨れによる割れを防ぐ。

30 【0053】3-2）成型と焼成、黒鉛化処理

3-1）で調整した試料を金型を用いてプレス成型し、ブロックを予備成型する。さらに、このブロックをCIP（冷間等方静水圧プレス）法により最終成型を行い、成型したブロックを不活性雰囲気下、比較的緩やかな昇温速度で2600℃まで昇温、2600℃で1時間保持して、ブロック中のバインダーピッチ成分を黒鉛化し、測定用試料を調製する。

【0054】3-3）熱膨張率の測定

40 黒鉛化処理したブロックから10mm×10mm×50mmの成型体を切り出す。この成型体の長さを、室温（ L_{27} ）と500℃（ L_{500} ）で測定し、下式により熱膨張率（CTE）を算出する。

【0055】

【数1】

$$\text{CTE} = (L_{500} - L_{27}) / L_{27} \times (500 - \text{室温})$$

【0056】以下に本発明の具体的な内容について述べる。

【0057】本発明は、リチウム二次電池用炭素負極材料として有望な易黒鉛化性材料の部類に属するピッチコークス粉末を通常の黒鉛化処理で得られる以上に黒鉛化

度を向上させ、且つ、光学的異方性相の発達した組織にし、さらに炭素粉の結晶表面層の結晶子の配向が乱れた構造とすることを目的として、黒鉛化触媒作用を適用することに着目したものである。

【0058】従って、本発明はコークスと共に焼成する黒鉛化触媒の触媒作用によって黒鉛化が促進され、光学的異方性相が発達し、且つ、炭素粉の結晶表面での結晶子の配向状態を乱すことが本質的に重要であって、添加した触媒の一部がコークスの炭素網面層の層間に入り込むこと、或いはコークスの骨格である炭素網面の六員環網目格子を形成する炭素原子を置換することは重要ではない。

【0059】黒鉛化触媒作用を有する触媒としては、前述した機構において触媒が炭素質と反応して炭化物を生成する、あるいは炭素を固溶する段階を経由することから、炭化物を形成しやすい元素、及びその元素を含んだ化合物が考えられる。

【0060】本発明者らは、その触媒として種々の化合物を検討した結果、ピッチコークスの黒鉛化には、ホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸が非常に有効であり、これらホウ素化合物の黒鉛化触媒作用により結晶構造、光学的異方性相の発達した組織、結晶表面での結晶子の配向の乱れた構造を有する炭素質材料は、ドープしたリチウムの炭素材料中に多くのサイトを有する、即ち放電容量の大きい、充放電初期効率の高い、サイクル特性の優れた電極性能を示すことを見いだした。

【0061】黒鉛構造の発達度合いの指標である黒鉛化度に関し、炭素質材料を規定するX線回折法によるパラメーターとして、 $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40 \text{ nm}$ を満たすことが必要であることが判明した。

【0062】この黒鉛化度を有する炭素質材料は、本発明にある黒鉛化触媒との熱処理以外には得ることができない。

【0063】ピッチコークスを通常の熱処理温度で焼成した場合には、 $d_{002} > 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c < 40 \text{ nm}$ となってしまうため、黒鉛構造の発達の程度が低く、リチウムのドープ量が小さくなり、高い放電容量を得ることができない。

【0064】光学的異方性相の発達度合いに関しては、熱膨張係数(CTE)をパラメーターとすることができる。

【0065】一般に、熱膨張係数(CTE)は炭素粉の組織の微細化の程度を良く反映することが知られている。

【0066】即ち、組織が大きい(光学的異方性組織が発達する)場合にはCTEが小さく、組織が微細になるほどCTEは大きくなる。

【0067】この組織と負極特性、特に初期効率に関して検討した結果、熱膨張係数(CTE)は $CTE \leq 3.0 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ を満たすことが必要であることが判明し

た。

【0068】 $CTE > 3.0 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の場合には組織が微細であり、固体内部でランダムに配向した黒鉛結晶子が黒鉛構造の未発達な結晶部分により接続されている。

【0069】そのため、固体中を拡散するリチウムが固体中に多数存在するこれら結晶子同志の接続部分にトラップされて拡散を阻害されるため、リチウムのドープ量が小さくなり、大きな放電容量を得ることができず、また、初期充放電効率も低下してしまう。

【0070】炭素粉の表面層の結晶子の配向の度合いに関しては、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンドの 1580 cm^{-1} バンドに対する強度比($R = I_{1360} / I_{1580}$)をパラメーターとすることができる。

【0071】このR値はグラファイト層の積層配列規則性の乱れた結晶構造を反映し、結晶局部(主に炭素粉の表層部)の構造が、六方晶対称性からより低い対称性へ移行或いは消失した黒鉛結晶子の発達・配向の度合いを意味するものである。

【0072】初期効率の観点からこのR値を検討した結果、 $R \geq 0.6$ を満たすことが必要であることが判明した。

【0073】 $R < 0.6$ の場合には、表面層の結晶子の配向がかなり進んで表面に露出する炭素網面部のエッジ部の割合が多い状態であるため、炭素粉表面での電解質の分解反応が進行しやすく、初期効率が大幅に低下してしまう。

【0074】本発明者らは、高い負極特性を有する炭素材料を鋭意研究した結果、炭素材料の組織、結晶構造、及び炭素粉表面層の結晶子の配向が非常に重要な因子であり、ホウ素化合物の黒鉛化触媒効果により黒鉛構造の発達した結晶構造、且つ、光学的異方性相の発達した組織、さらに炭素粉表面層における結晶子の配向が乱れた構造を有する炭素質材料を得、この炭素質材料が従来の負極材料よりも非常に高い電極特性を有することを見いだした。

【0075】この優れた電極特性における炭素材料の結晶構造、組織、及び結晶表面層での結晶子の配向状態の重要性を以下のように考察する。

【0076】即ち、放電容量は、隣接した炭素網平面の層間におけるリチウムの挿入可能で、且つ、その位置での安定なサイトを多くするといった静的な因子、及び材料中でのリチウムの拡散を円滑にすることなどの動的な因子によって決定される。

【0077】即ち、大きな放電容量を得るためには、炭素材料中でのリチウムの占有サイトが多いこと、材料中でのリチウムの拡散係数が大きいこと、且つ、リチウムの拡散経路が確保されていることが要求される。

【0078】炭素材料の結晶構造は、静的な因子に大き

な影響を与え、組織構造は動的な因子に大きな影響を与え、と考えられる。

【0079】炭素材料中に挿入されたリチウムが材料内の安定なサイトに辿り着き、黒鉛層間化合物(LiC₈)を形成するのは、炭素材料の結晶構造が発達するほど容易になるものと思われる。

【0080】また、材料内でのリチウムイオンの拡散は結晶性が高いほうが良好であり、適度な拡散経路を確保するためには光学的異方性相の発達した組織にすることが重要である。

【0081】初期効率を向上させるためには、固体表面に露出する炭素網平面のエッジ部の割合を減らし、エッジ部での電解質の分解反応といった副反応に消費される電気を減らすことが重要である。

【0082】固体表面に露出する炭素網平面のエッジ部の割合に関しては、炭素粉の表面層の結晶子の配向の度合いを指標とすることができ、その配向度合いが乱れていることが固体表面に露出する炭素網平面のエッジ部の割合を減らすことになるため、初期効率の改善に非常に有効である。

【0083】また、サイクル特性を向上させるには、その機構は必ずしも明確ではないが、一つ一つの炭素粒子内の組織を発達させることが非常に効果的である。

【0084】これら各電極性能を十分に発揮させるためには、本発明にある黒鉛化触媒との焼成によって調製した炭素粉末の平均粒度(Mieの散乱理論による光散乱法を用いた粒度分布測定結果における重量平均値)を50μm以下にすることが望ましい。平均粒度が50μmを超えると、リチウムが炭素粉末内部まで挿入することが困難となり、ピッチコークス粉末の利用率が低下して初期充放電効率及び放電容量が小さくなってしまふ。

【0085】本発明は、リチウム二次電池の負極に最適な形態、黒鉛構造、光学的異方性相の発達しやすいピッチコークスを母材料として、これにホウ素化合物を添加して焼成することにより、コークス中へのホウ素化合物の固溶・拡散を経て、コークスの黒鉛化度を向上させ、光学的異方性組織を発達させるというものである。

【0086】しかしながら、黒鉛中へのホウ素化合物の固溶量には限界があり、その限界以上の過剰なホウ素化合物は、最終的に炭化ホウ素(B₄C)として残存することになる(J. Am. Ceram. Soc., 50(1967)142)。

【0087】実際、焼成後の炭素質粉末をX線回折により相同定したところ、炭化ホウ素と思われるピークは見られなかったが、どのホウ素化合物を過剰に共存させて焼成した場合にも、焼成後の容器の器壁に黒色物質が付着しており、それが炭化ホウ素であることをX線回折により確認した。

【0088】焼成後の炭素粉中に含まれるホウ素の含有量に関して検討した結果、負極として最適な特性を示す

ホウ素の含有量は0.01重量%以上15重量%以下が好ましいことが判明した。

【0089】ホウ素含有量が15重量%を越える場合には、固溶限界以上のホウ素化合物がB₄Cとしてコークス粉中に残存するが、リチウムのドーブ反応には全く関与しないため、放電容量が低下してしまう。

【0090】ホウ素含有量が10重量%を越え15重量%以下の炭素質粉末では、放電容量が260~280mAh/g、初期効率が60~80%であり、さらにホウ素含有量が10重量%以下の炭素質粉末では、放電容量が280~350mAh/g、初期効率が80~95%であるため、より好ましい。

【0091】一方、ホウ素含有量が0.01重量%未満の炭素粉末では触媒の効果が十分発揮されず、その電極性能は通常の熱処理品とほとんど変わらず、何ら改善されていない。

【0092】本発明に用いたピッチコークスは、リチウム二次電池用炭素負極材料として最適な黒鉛構造(グラフイト層の積層配列規則性)を形成しやすい炭素質材料である。

【0093】ピッチコークスの原料であるピッチについては、焼成によって黒鉛結晶性が発達しやすいもの、いわゆる黒鉛化のしやすい(易黒鉛化性)ことが本質的に重要であり、特にその原料を制限するものではないが、例示すれば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ等を挙げることができ、また、これらのピッチに水添処理等を施したものでよい。

【0094】また、本発明で用いるピッチコークス粉末の形状は、平均粒度を50μm以下にすることが望ましい。

【0095】平均粒度が50μmを超えるピッチコークス粉末を用いて黒鉛化触媒と共に焼成した炭素質粉末は、熱処理過程での炭素質粉末同志の焼結反応が進行するため、平均粒度が50μmよりも大きくなってしまい、焼成後の炭素質粉末の電極性能を十分に発現させることができない。

【0096】以上のようなピッチコークスの粉碎方法は、上述の平均粒度の範囲であることを満たす方法、装置であれば何らこれを制限するものではないが、例えば、摩擦粉碎型のボールミル、衝撃圧縮粉碎型の振動ディスクミル、振動ボールミル、ジェットミル、剪断粉碎型のカッティングミル、ピンミル等を使用することができる。

【0097】また、ピッチコークスと共に焼成するホウ素化合物、即ちコークスの黒鉛化に有効なホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の焼成前の添加量は、ホウ素換算で0.1重量%以上20重量%以下であることが望ましい。

【0098】焼成時には超高温になるため、黒鉛化触媒であるホウ素化合物自身の融点、或いは沸点以上の温度に達し、添加したホウ素化合物の一部が熱処理中に一部消失してしまう。

【0099】従って、焼成後の炭素粉中に存在するホウ素含有量は、焼成前に添加したホウ素化合物のホウ素換算での含有量よりも減少する。

【0100】しかし、焼成前に添加するホウ素化合物がホウ素換算で20重量%を越えた場合には、焼成後の炭素粉中のホウ素含有量が15重量%を越えてしまうため、多量の炭化ホウ素が混在し、放電容量の低下を引き起こすことになる。

【0101】また、添加するホウ素化合物がホウ素換算で0.1重量%に満たない場合には、焼成段階において黒鉛化触媒として十分機能しない。

【0102】熱処理時に添加する黒鉛化触媒の形状については、用いる炭素質粉末が均一に触媒黒鉛化するのであれば何らこれを制限するものではないが、炭素質粉末と同程度の粒度の粉体であるのが望ましい。

【0103】炭素質粉末より極端に大きい粒度のものである、炭素質粉末との接触面積が小さく、炭素質粉末が十分触媒黒鉛化されない。

【0104】また、炭素質粉末と黒鉛化触媒粉末との混合方法に関しては、触媒作用が十分機能するように炭素質粉末中に触媒粉末が均一に分散されているのであれば、特にこれを制限するものではないが、例示すれば、ボールミルやニーダー等を使用して所定の時間、湿式或いは乾式で混合する方法などがある。

【0105】ホウ素化合物を含有するピッチコークス粉末の熱処理温度に関しては、熱処理後の粉末の黒鉛化度、及び光学的異方性相を発達させる目的から、できるだけ高い温度が望ましく、不活性雰囲気（窒素、或いはアルゴン）下、2500℃以上の温度で0.1～10時間程度の熱処理が望ましい。

【0106】熱処理温度が2500℃未満であると、ホウ素化合物を含有するピッチコークスの黒鉛構造、及び光学的異方性相が十分に発達しないため、放電容量が小さく、且つ、充放電サイクル初期の段階での電流効率が低くなってしまう。

【0107】また、熱処理時間が0.1時間未満では、黒鉛化触媒の触媒作用を機能させるのに十分でなく、熱処理後の炭素質粉末の黒鉛化構造、組織構造が発達せず、高い電極性能を得ることができない。

【0108】一方、10時間以下の熱処理により炭素質粉末の結晶構造、光学的異方性相が十分発達するため、10時間を越えて熱処理することは経済的理由から適当でない。

【0109】さらに、10時間以上熱処理することにより、炭素質粉末同志の焼結反応が進行して、焼成後の炭素質粉末の粒度が著しく大きくなるため、粒度の大きな

炭素質粉末では、リチウムが粉末内部まで挿入することが困難となり、粉末の利用率が低下するため電極性能が低下してしまう。

【0110】本発明が提供するピッチコークス粉末の成型に関しては、リチウム電池に用いる粉末状電池活物質に対し、通常用いられる方法で成型することが可能であり、ピッチコークス粉末の性能を十分に引き出し、且つ、粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば何らこれに制限されるものではないが、例示すれば、ピッチコークス粉末にポリテトラフルオロエチレン等フッ素系樹脂粉末をバインダーにしてイソプロピルアルコール等を添加後、乾式混合、混練する方法がある。

【0111】また、ピッチコークス粉末にポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加した後、乾式混合物を金型に挿入し、ホットプレスにより成型する方法もある。

【0112】さらに、ピッチコークス粉末にポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作成し、集電体上に塗布、乾燥することにより成型することができる。

【0113】本発明の炭素材料は、正極活物質と有機溶媒系電解質と適宜に組み合わせて用いることができるが、これらの有機溶媒系電解質や正極活物質は、リチウム二次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0114】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $LiM(1)_{1-x}M(2)_xO_2$ （式中 X は $0 \leq X \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(1)$ 、 $M(2)$ は遷移金属を表し Co 、 Ni 、 Mn 、 Cr 、 Ti 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Al 、 In 、 Sn の少なくとも一種類からなる）或いは $LiM(1)_2M(2)_2O_4$ （式中 Y は $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(1)$ 、 $M(2)$ は遷移金属を表し Co 、 Ni 、 Mn 、 Cr 、 Ti 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Al 、 In 、 Sn の少なくとも一種類からなる）、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物（ V_2O_5 、 V_5O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 、 $etc.$ ）及びその Li 化合物、一般式 $M_xMo_yS_{x+y}$ （式中 X は $0 \leq X \leq 4$ 、 Y は $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 M は遷移金属をはじめとする金属を表す）で表されるシェブレル相化合物、或いは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0115】有機溶媒系電解質における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1、1-及び1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、 γ -

ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1、3-ジオキサラン、4-メチル-1、3-ジオキサラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルスルファイト等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0116】電解質としては、従来より公知のものを何れも使用することができ、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 等の一種または二種以上の混合物を挙げることができる。

【0117】

【作用】本発明のホウ素化合物の黒鉛化触媒作用を利用して、通常の熱処理では得られない高い黒鉛化度をもつ

10

20

た黒鉛構造、光学的異方性相の発達した組織、及び炭素粉の表面層での結晶子の配向が乱れた構造を有する炭素質材料を調製し、それを負極材料として使用するリチウム二次電池は、エネルギー密度が高く、初期効率が高く、且つ、サイクル特性の非常に優れた性能を発揮することが可能になる。

【0118】

【実施例】

【0119】

【実施例1】コールタールピッチから得られたピッチコークス塊を、振動ディスクミルを用いて一分間粉碎した。

【0120】粉碎後のピッチコークス粉末（平均粒度 $13\mu\text{m}$ ）に各ホウ素化合物を表1に示したホウ素換算量の割合で添加し、十分混合した後、毎分 10°C の速度で昇温し、 2900°C で一時間黒鉛化処理を施した。得られたピッチコークス粉末の結晶構造、組織、結晶表面での結晶子の配向状態の各指標、及びホウ素含有量は表1の通りである。

【0121】

【表1】

表1

サンプルNo.	添加元素	添加B量(wt%)	d(nm)	Lc(nm)	R(-)	CTE(E-6/ $^\circ\text{C}$)	焼成粉のB量(wt%)
1	B	2	0.3358	52	0.762	2.96	0.36
2	B	5	0.3354	68	0.820	2.77	0.43
3	B	10	0.3351	97	0.815	2.65	2.19
4	B	15	0.3350	>100	0.804	2.58	3.92
5	B	20	0.3348	>100	0.756	2.40	9.66
6	B ₂ O ₃	5	0.3361	46	0.715	2.79	0.25
7	B ₂ O ₃	10	0.3357	52	0.754	2.71	0.30
8	B ₂ O ₃	20	0.3348	83	0.788	2.48	2.50
9	B ₄ C	5	0.3352	>100	0.796	2.77	0.60
10	B ₄ C	20	0.3345	>100	0.813	2.45	10.66
11	H ₃ BO ₃	5	0.3359	51	0.705	2.78	0.30
12	H ₃ BO ₃	20	0.3347	>100	0.768	2.46	9.82

【0122】このようにして調製したピッチコークス粉末に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を5重量%加え、イソプロピルアルコールを用いて混練し、約0.1mm厚の電極シートを作成し、約10.53mgに切り出し（炭素材料に換算して10mg）、集電体であるNiメッシュに圧着することにより負極電極を作成した。

【0123】上記成型電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた通称三極式セルを用いた。

【0124】電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比で1:1混合）に LiPF_6 を 1mol/l の割合で溶解したものを用いた。

【0125】また、充放電試験に際しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流（ 0.5mA/cm^2 ）で行なった。

【0126】電位範囲は0Vから1.0V（リチウム金属基準）とした。その電極特性の結果を表2に示す。

50 【0127】

【表 2】

表 2

サンプルNo.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
	1 回目	1 0 0 回目	1 回目	3 回目
1	308	295	87	100
2	342	320	91	100
3	337	311	87	99
4	308	286	84	99
5	298	263	81	99
6	336	318	88	100
7	315	292	88	99
8	335	311	87	99
9	330	308	89	99
10	278	250	79	99
11	303	286	86	100
12	331	310	89	99

【0128】炭素材への初期のリチウムドープにおいて、電解質の分解反応等の副反応が進行していると思われる0.8V近傍の電位平坦部分（プラトー）はほとんど観測されないため、初期充放電効率は非常に高くなり、3サイクル目以降ほぼ100%で安定に推移した。

【0129】また、放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は小さく、非常に優れた電極性能を有していた。

【0130】

【実施例2】実施例1で用いたのと同じピッチコークス 30

粉末（平均粒度13 μ m）に各ホウ素化合物を表3に示したホウ素換算量の割合で添加し、十分混合した後、毎分10℃の速度で昇温し、2500、2700、2900、3000℃で一時間黒鉛化処理を施した。

【0131】得られたピッチコークス粉末の結晶構造、組織、結晶表面での結晶子の配向状態の各指標、及びホウ素含有量は表3の通りである。

【0132】

【表3】

表 3

サンプルNo.	添加元素	添加量(wt%)	HTT(°C)	d(nm)	Lc(nm)	R(-)	CTE(E-6/°C)	焼成粉のB量(wt%)
13	B	8	2500	0.3358	52	0.693	2.88	1.88
14	B	8	2700	0.3354	68	0.746	2.77	1.95
15	B	8	2900	0.3352	>100	0.798	2.69	2.03
16	B	8	3000	0.3350	>100	0.806	2.61	2.11
17	B ₂ O ₃	12	2500	0.3354	44	0.674	2.92	0.60
18	B ₂ O ₃	12	2700	0.3351	46	0.712	2.81	0.66
19	B ₂ O ₃	12	2900	0.3349	53	0.744	2.70	0.69
20	B ₂ O ₃	12	3000	0.3348	83	0.769	2.68	0.70
21	B ₄ C	10	2500	0.3354	>100	0.701	2.87	2.86
22	B ₄ C	10	2700	0.3350	>100	0.729	2.75	2.88
23	B ₄ C	10	2900	0.3345	>100	0.788	2.69	2.96
24	B ₄ C	10	3000	0.3345	>100	0.811	2.66	3.08
25	H ₃ BO ₃	10	2500	0.3361	42	0.612	2.94	0.20
26	H ₃ BO ₃	10	2700	0.3358	49	0.634	2.81	0.27
27	H ₃ BO ₃	10	2900	0.3357	52	0.687	2.72	0.31
28	H ₃ BO ₃	10	3000	0.3354	97	0.726	2.68	0.45

【0133】このようにして調製したピッチコークス粉末に、実施例1と同様の手法で電極シートを作成し、負極電極を作成した。

【0134】上記成型電極の単極での電極特性の評価方法は、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比で1：1混合）にLiClO

4を1mol/lの割合で溶解したものをを用いた以外は実施例1に準じて行なった。その電極特性の結果を表4に示す。

【0135】

【表4】

表 4

サンプルNo.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
	1 回目	1 0 0 回目	1 回目	3 回目
13	305	288	87	100
14	328	310	89	100
15	339	318	88	100
16	337	315	87	100
17	304	290	91	100
18	316	298	88	99
19	332	314	88	100
20	334	309	89	100
21	309	290	88	100
22	320	302	87	99
23	343	320	90	100
24	341	322	91	100
25	303	288	87	100
26	318	301	88	99
27	333	310	88	100
28	326	300	88	100

【0136】炭素材への初期のリチウムドーピングにおいて、実施例1と同様電解質の分解反応等の副反応が進行していると思われる0.8V近傍の電位平坦部分（プラトー）はほとんど観測されないため、初期充放電効率は非常に高く、3サイクル目以降ほぼ100%で安定に推移した。

【0137】また、放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は小さく、優れた電極性能であった。

【0138】

【実施例3】実施例1のサンプル3、8、実施例2のサンプル22、27の炭素質材料を用いてコイン型電池（各々電池A、B、C、Dとする。）を作成し（電池のサイズ；外径20mm、厚さ2.3mm）、その電池特性を調べた。

【0139】負極は、各炭素粉末にインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を5重量%加え、N-メチルピロリドンを用いて混合してスラリーを作成し、銅箔の上に約0.1mm厚になるように均一に塗布、乾燥することにより電極シートを作成し、このシートから直径約16mmφの円形に切り出すことにより負極電極を作成した。

【0140】一方、正極は、炭酸リチウムと炭酸コバルトから調製した LiCoO_2 を用い、この粉末にポリフッ化ビニリデン粉末を5重量%、ケッチェンブラックを

5重量%加え、N-メチルピロリドンを用いて混合してスラリーを調製し、アルミ箔の上に均一に塗布、乾燥することにより電極シートを作成した。このシートから直径約16mmφの円形に切り出すことにより正極電極を作成した。

30 【0141】以上の正極電極、負極電極を用い、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：1混合）に LiBF_4 を1モル/リットルの濃度で溶解したものを用い、セパレーターにポリプロピレンの不織布を用いて簡易型コイン形状電池を作成し、端子電圧の放電下限電圧を3.0、充電上限電圧を4.2Vとした電位範囲で充放電試験を行なった。その試験結果を表5に示す。

【0142】どのコイン型電池においても、炭素負極の単極試験結果を非常に良く反映した結果となった。

40 【0143】即ち、初期の充放電サイクルにおいて、非常に高い充放電効率となり、5サイクル目にはほぼ100%となりその後も100%で推移した。

【0144】また、炭素材料の重量あたりの放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は非常に小さく、優れた電極性能であった。

【0145】

【表5】

表 5

電池No.	放電容量(mAh/g)※		充放電効率(%)	
	1 回目	1 0 0 回目	1 回目	5 回目
A	323	298	87	99
B	298	265	85	100
C	315	288	86	100
D	328	301	86	100

※炭素粉末 1g 当たりの放電容量を示す。

【0146】

【比較例 1】実施例 1 で用いたのと同じピッチコークス粉末（平均粒度 $13\mu\text{m}$ ）を毎分 10°C の速度で昇温し、 2500 、 2700 、 2900 、 3000°C で一時間黒鉛化処理を施した。

【0147】得られたピッチコークス粉末の結晶構造、組織、結晶表面での結晶子の配向状態の各指標は表 6 の

表 6

黒鉛化温度($^\circ\text{C}$)	d(nm)	Lc(nm)	R(-)	CTE(E- $6/^\circ\text{C}$)
2500	0.3412	21	0.593	3.58
2700	0.3388	28	0.427	3.36
2900	0.3376	31	0.286	3.20
3000	0.3373	37	0.234	3.09

【0150】このようにして調製した炭素繊維粉末を成型する際には、実施例 1 と同様の手法を用いた。また、充放電試験も実施例 1 に準じて行ない、その結果を表 7 に示す。

【0151】炭素粉末への初期のリチウムドーピングにおいて、 $0.9\text{V} \sim 0.6\text{V}$ の長い電位平坦部分（プラトー）が観測されたことに加えて、リチウムドーピング後の開路状態までの電圧差が大きく材料中でのリチウムの拡散

表 7

黒鉛化温度($^\circ\text{C}$)	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
	1 回目	1 0 0 回目	1 回目	5 回目
2500	215	89	38	99
2700	238	121	47	99
2900	251	165	59	100
3000	262	170	62	100

【0154】

【発明の効果】以上の説明からも明白のように、本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料は、易黒鉛化性炭素材料の部類に属するピッチコークス粉末を黒鉛化触媒粉末の共存下で焼成したもので、通常の超高温熱処理では得られない高い黒鉛化度をもった結晶構造、光学的異方性相の発達した組織、及び炭素粉の結晶表面での黒鉛結晶子の配向が乱れた構造となるため、炭素材料中へのリ

通りである。

【0148】このようにして調製したピッチコークス粉末に、実施例 1 と同様の手法で電極シートを作成し、負極電極を作成した。

【0149】

【表 6】

が容易に進行しないため、充放電効率が非常に低い数値となった。

【0152】また、この充放電反応は 5 サイクル目以降にようやくほぼ 100% に到達し、その後は 100% で推移した。しかし、放電容量は低く、充放電サイクルに伴う容量低下も大きかった。

【0153】

【表 7】

チウムのドーピング量即ち放電容量、リチウムの挿入・脱離の充放電効率、及び充放電の繰返しに対するサイクル安定性の高い粉末状炭素材料を提供することができる。

【0155】また、本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料の製造方法は、炭素質粉末の黒鉛化に効果的である触媒を用い、且つ、その触媒の最適な添加量、熱処理方法等を選択して触媒としての機能を十分発揮させることにより、電極特性の優れた炭素材料を提供することの

可能な簡便、且つ、経済的な手法である。

フロントページの続き

(72)発明者 向井 幸一郎

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株
式会社先端技術研究所内